

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年   1 月 2 0 日  
Date of Application:

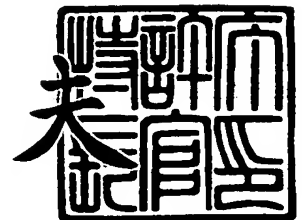
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 1 1 0 2 4  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 1 1 0 2 4 ]

出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04666

【提出日】 平成15年 1月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41C 1/055 501  
G03F 7/11  
G03F 7/00 503  
G03F 7/038

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 渡邊 孝太郎

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 岩戸 薫

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 河内 幾生

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 親水性支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、構造単位としてフェノールを含むノボラック型フェノール樹脂及び光熱変換剤を含み、赤外線レーザー露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する画像記録層とを順次積層してなるポジ型平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は平版印刷版原版に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザー・半導体レーザーは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。

【0003】

ポジ型画像記録層は、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、該バインダー樹脂との相互作用によりバインダー樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤とを含むものであるが、中でも、露光の際に赤外線レーザーを用いるポジ型画像記録層においては、上記バインダー樹脂と、溶解阻止剤との他に、光を吸収し熱を発生する赤外線吸収染料等の光熱変換剤を含有することが好ましい。

これらの光熱変換剤の中でも、特にシアニン染料は、上記溶解阻止剤としての機能をも有することから、赤外線レーザー対応のポジ型画像記録層の光熱変換剤として好適に用いられる。

【0004】

しかしながら、このような赤外線レーザ用ポジ型画像記録材料では、様々な使用条件における未露光部（画像部）の現像液に対する耐溶解性と、露光部（非画像部）の溶解性との間の差が未だ十分とは言えず、使用条件の変動による現像過剰や現像不良が起きやすいという問題があった。

また、感材におけるレーザ照射表面では画像形成反応に十分なエネルギーが得られるものの、熱拡散、特に、支持体として汎用のアルミニウム支持体を用いた場合、熱伝導性が良好なため支持体への熱拡散が著しく、エネルギーが画像形成に十分に利用されず、低感度であるという問題があった。

#### 【0005】

以上の問題を解決するため、アクリル樹脂を含むアルカリ溶解性に優れた下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び光熱変換剤を含み露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が大きく増大する上層と、からなる記録層を設けた平版印刷版原版が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。この平版印刷版原版は、露光領域において記録層が除去されると、アルカリ可溶性に優れた下層が露出することになり、アルカリ現像液により、所望されない残膜などが速やかに除去されるという効果や、該下層が断熱層として機能し、支持体への熱拡散が効果的に抑制されるという効果を奏するものである。

しかし、これらの2層構造を得るため、両層の相互作用性が低下し、現像時において高濃度のアルカリ現像液を用いた場合の耐キズ性が悪化して現像ラチチュードが狭まる懸念があり、重層構造の利点を十分に生かすためには、この点になお改良の余地があった。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開平11-218914号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記従来の技術の欠点を考慮してなされた本発明の目的は、重層構造の記録層における高感度を維持しながら、アルカリ高濃度側の耐キズ性を改良することで、現像ラチチュードが拡大され、コントラストに優れた画像の形成が可能で、且

つ、耐刷性・耐薬品性を有するヒートモード対応ポジ型平版印刷版原版を提供することにある。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、鋭意検討の結果、支持体上に、溶解度の異なる成分を有する下層及び画像記録層を隣接して設けることで、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、構造単位としてフェノールを含むノボラック型フェノール樹脂を含有し、赤外線レーザの露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する画像記録層と、を順次設けてなることを特徴とする。

#### 【0009】

本発明の作用機構は明確ではないが以下のように考えられる。本発明の画像記録層に含まれる構造単位としてフェノールを含むノボラック型フェノール樹脂は、分子内にフェノール性水酸基をもつ芳香環を有し、露光部におけるアルカリ水溶液に対する溶解性に優れており、低露光領域においても、非画像部の残膜を低減する効果に優れる。この特性に加え、支持体と画像記録層との間に設けられた溶解性に優れた下層の効果とあいまって、低露光領域でも、ディスクリミネーションに優れ、コントラストに優れた画像を形成することができ、感度向上効果を達成し得るものと考えられる。さらに、分子内にフェノールを含有することにより膜質が向上し、下層と上層との密着性が改善されたため、耐キズ性、特に高濃度アルカリ水溶液の影響によるキズの発生抑制効果も向上し、結果として現像ラチチュードが拡大された。また、このノボラック型フェノール樹脂は化合物自体が優れた安定性を有しており、現像促進効果を有しながらも、長期間保存しても、化合物の経時変化に起因する現像性の低下などが抑制され、平版印刷版原版の保存安定性に優れる。

さらに、本発明の平版印刷版原版は、溶解性に優れるとともに、耐薬品性において強固な下層を設け、その上層として、このようなノボラック型フェノール樹脂を含有する画像記録層を積層してなる重層構造としたため、下層の存在による

耐刷性、耐薬品性の向上効果が付加され、上層（画像記録層）、下層、それぞれ  
の特性が生かされて、本発明の優れた効果を奏し得るものと推測される。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の平版印刷版原版について詳細に説明する。

本発明の平版印刷版原版は、親水性支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性  
樹脂を含む下層と、構造単位としてフェノールを含むノボラック型フェノール樹  
脂及び光熱変換剤を含む画像記録層とを順次積層してなる。

#### 【0011】

まず、本発明の特徴的な構成である画像記録層について述べる。

本発明に係る画像記録層（上層）には、構造単位としてフェノールを含むノボ  
ラック型フェノール樹脂（以下、適宜、特定ノボラック樹脂と称する）を含有す  
ることを要する。この特定ノボラック樹脂は、分子内に構造単位としてフェノ  
ールを含むものであれば特に制限はないが、好ましくは、構造単位としてのフェ  
ノールが、ノボラック樹脂を構成する構造単位中、20～90モル%であることが  
好ましく、さらに好ましくは31～85モル%であり、最も好ましくは51～8  
0モル%の範囲である。

このような特定ノボラック樹脂のより好ましい態様としては、（A）フェノー  
ールと下記一般式（I）で示される置換フェノール類をアルデヒド類で縮合してな  
る樹脂、さらに好ましい態様としては、（B）フェノールと、クレゾール及びキ  
シレノールから選ばれるフェノール類とをアルデヒド類で縮合してなる樹脂、か  
ら選択される樹脂が挙げられる。

ここで、特定ノボラックを構成する、フェノール以外の構造単位である置換フ  
ェノールの成分数は複数であってもよい。

また、本発明に係る画像記録層には、さらに後述する（C）光熱変換物質を含  
有することを要する。

#### 【0012】

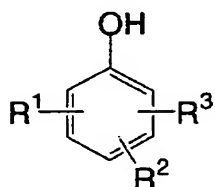
まず、（A）フェノールと下記一般式（I）で示される置換フェノール類をア  
ルデヒド類で縮合してなる樹脂（以下、適宜、（A）樹脂と称する）について詳

細に説明する。

一般式 (I)

【0013】

【化1】



一般式 (I)

【0014】

一般式 (I) において、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、ハロゲン原子を表す。アルキル基としては、炭素数 1～3 のアルキル基であることが好ましく、より好ましくは炭素数 1 又は 2 のアルキル基である。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素のいずれかであり、好ましくは塩素、又は、臭素である。また、 $R^3$  は炭素数 3～6 のアルキル基又はシクロアルキル基を示す。

(A) 樹脂の成分として使用される一般式 (I) で表される置換フェノール類としては、具体的には、イソプロピルフェノール、*t*-ブチルフェノール、*t*-アミルフェノール、ヘキシルフェノール、シクロヘキシルフェノール、3-メチル-4-クロロ-6-*t*-ブチルフェノール、イソプロピルクレゾール、*t*-ブチルクレゾール、*t*-アミルクレゾールが挙げられる。好ましくは、*t*-ブチルフェノール、*t*-ブチルクレゾールである。

(A) 樹脂に用いられるアルデヒド類の例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド等の脂肪族及び芳香族アルデヒドが挙げられる。好ましくは、ホルムアルデヒド又はアセトアルデヒドである。

【0015】

(A) 樹脂を構成するモノマー中のフェノール含有率は、好ましくは 21～90 モル%であり、31～85 モル%であることがさらに好ましく、51～80 モル%であることが最も好ましい。



また、(A) 樹脂の重量平均分子量は、好ましくは 500～50000 であり、更に 700～20000 であることが好ましく、特に 1000～10000 であることが好ましい。

本発明の平版印刷版原版における画像記録層中の全固形分に対する (A) 樹脂の割合は、好ましくは 0.1 重量%～20 重量%であり、更に 0.2 重量%～10 重量%であることが好ましく、特に 0.2 重量%～5 重量%であることが好ましい。0.1 重量%未満である場合、添加による効果が乏しく、また 20 重量%を超えて添加した場合感度が低下する傾向にある。

#### 【0016】

次に、本発明に係る前記 (B) フェノールとクレゾール、キシレノールから選ばれるフェノール類とをアルデヒド類で縮合してなる樹脂（以下、適宜、(B) 樹脂と称する）について詳細に説明する。

(B) 樹脂を得るための縮合反応に用いられるアルデヒド類としては、(A) 樹脂で述べたものが同様に挙げられる。

本発明に用いる (B) 樹脂としては、フェノールホルムアルデヒド樹脂、フェノール／クレゾール (m-，p-，又は m-／p- 混合のいずれでもよい) 混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂などが好ましく挙げられる。

#### 【0017】

(B) 樹脂を構成するモノマー中のフェノール含有率は、好ましくは 21～90 モル%であり、更に 31～85 モル%であることが好ましく、特に 51～80 モル%であることが好ましい。また、モノマー中に m-クレゾールを 10 モル%以上含有させた方が好ましい。

(B) 樹脂の重量平均分子量は、好ましくは 500～50000 であり、更に 700～20000 であることが好ましく、特に 1000～10000 であることが好ましい。また、その数平均分子量が 500 以上であることが好ましく、750～650,000 であることがより好ましい。分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、1.1～10 であることが好ましい。

#### 【0018】

また、本発明に用いる (B) 樹脂は、平版印刷版原版の画像記録層全固形分中

、10重量%～95重量%であることが好ましく、更に20重量%～90重量%であることが好ましい。含有量が10重量%未満の場合、バーニング処理による耐刷向上効果が低くて使用できない場合がある。

#### 【0019】

本発明に係る(A)樹脂、(B)樹脂などの特定ノボラック樹脂は1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

本発明に係る特定ノボラック樹脂以外の一般的なノボラック樹脂を併用することもでき、その場合、特定ノボラック樹脂以外のノボラック樹脂は、全ノボラック樹脂に対して5～50重量%の範囲で混合することができ、5～30重量%であることが好ましく、5～20重量%の範囲であることが特に好ましい。

#### 【0020】

本発明に係る特定ノボラック樹脂の製造方法としては、例えば、「新実験化学講座[19] 高分子化学[I]」(1993年、丸善出版)、第300項に記載の如く、フェノール及び置換フェノール類(例えば、(A)樹脂、(B)樹脂の説明において挙げた第2の成分であるクレゾール類など)を溶媒中、酸を触媒として、ホルムアルデヒド水溶液と共に反応させて、フェノールと、置換フェノール成分におけるo-位またはp-位と、ホルムアルデヒドとを、脱水縮合させることにより製造することができる。

#### 【0021】

フェノール及び置換フェノール成分のo-位またはp-位と、ホルムアルデヒドとの脱水縮合は、フェノール及び置換フェノール成分の総重量として、これを濃度60～90重量%、好ましくは70～80重量%になるよう溶媒溶液に、ホルムアルデヒドをフェノール及び置換フェノール成分の総モル数に対するモル比率が0.2～2.0、好ましくは0.4～1.4、特に好ましくは0.6～1.2になるよう加え、更に、酸触媒をフェノール及び置換フェノール成分の総モル数に対するモル比率が0.01～0.1、好ましくは0.02～0.05になるように10℃～150℃の範囲の温度条件下で加え、その温度範囲に維持しながら数時間攪拌することにより行うことができる。なお、反応温度は、70℃～150℃の範囲であることが好ましく、90℃～140℃の範囲であることがより

好ましい。

【0022】

用いられる溶媒としては、例えば、水、酢酸、メタノール、エタノール、2-プロパノール、2-メトキシエタノール、エチルプロピオネート、エトキシエチルプロピオネート、4-メチル-2-ペンタノン、ジオキサン、キシレン、ベンゼン等が挙げられる。

【0023】

また、上記酸触媒としては、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、リン酸、シユウ酸、酒石酸、クエン酸、酢酸亜鉛、酢酸マンガン、酢酸コバルト、メチルスルホン酸マグネシウム、塩化アルミニウム、酸化亜鉛等を挙げることができる。

【0024】

合成したフェノール樹脂の残存モノマー及びダイマーは蒸留により除去し、その残留モノマー及びダイマー濃度が0.01~10重量%まで蒸留することが好ましく、0.01~2.0重量%まで蒸留することがさらに好ましい。

【0025】

本発明において好適に用いられる特定ノボラック樹脂の具体例[(S-1)~(S-16)]を以下に示す。

(S-1) フェノールとm-クレゾールとp-クレゾールの縮重合体

(モル比30:50:20、重量平均分子量4000)

(S-2) フェノールとm-クレゾールとo-クレゾールの縮重合体

(モル比50:30:20、重量平均分子量5500)

(S-3) フェノールとm-クレゾールとp-クレゾールの縮重合体

(モル比70:10:20、重量平均分子量4500)

(S-4) フェノールとm-クレゾールとp-クレゾールの縮重合体

(モル比50:30:20、重量平均分子量4200)

(S-5) フェノールとm-クレゾールの縮重合体

(モル比70:30、重量平均分子量4500)

(S-6) フェノールとp-クレゾールの縮重合体

(モル比60:40、重量平均分子量6000)

(S-7) フェノールと o-クレゾールの縮重合体

(モル比 50 : 50、重量平均分子量 3900)

(S-8) フェノールと p-エチルフェノールの縮重合体

(モル比 40 : 60、重量平均分子量 4000)

(S-9) フェノールと p-ターシャリーブチルフェノールの縮重合体

(モル比 80 : 20、重量平均分子量 5000)

**【0026】**

(S-10) フェノールと 2, 5-キシレノールの縮重合体

(モル比 90 : 10、重量平均分子量 8000)

(S-11) フェノールと 2, 3-キシレノールの縮重合体

(モル比 75 : 25、重量平均分子量 4400)

(S-12) フェノールと 2, 4-キシレノールの縮重合体

(モル比 80 : 20、重量平均分子量 5500)

(S-13) フェノールと 3, 4-キシレノールの縮重合体

(モル比 70 : 30、重量平均分子量 7400)

(S-14) フェノールと p-ノニルフェノールの縮重合体

(モル比 30 : 70、重量平均分子量 9800)

(S-15) フェノールと p-フェニルフェノールの縮重合体

(モル比 65 : 45、重量平均分子量 4000)

(S-16) フェノールと o-フェニルフェノールの縮重合体

(モル比 50 : 50、重量平均分子量 4500)

(S-17) フェノールと m-クレゾールと 2, 5-キシレノールの縮重合体

(モル比 80 : 15 : 5、重量平均分子量 5500)

(S-18) フェノールと m-クレゾールと p-フェニルフェノールの縮重合体

(モル比 40 : 10 : 50、重量平均分子量 4500)

この中においても、(S-1) ~ (S-13) が好ましく、特に、(S-1) ~ (S-8) がより好ましい。

**【0027】**

本発明に係る画像記録層には、前記特定ノボラック樹脂以外の水不溶、且つ、

アルカリ水可溶性樹脂（以下、適宜、他のアルカリ可溶性樹脂と称する）を併用することができ、これらを併用することは現像ラチチュード拡大の観点から好ましい。

他のアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、N-（4-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミドの共重合体、ヒドロキノンモノメタクリレート共重合体の他、特開平7-28244号公報記載のスルホニルイミド系ポリマー、特開平7-36184号公報記載のカルボキシル基含有ポリマーなどが挙げられる。その他特開昭51-34711号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂、特開平2-866号に記載のスルホンアミド基を有するアクリル系樹脂や、ウレタン系の樹脂等、種々のアルカリ可溶性の高分子化合物も用いることができる。

#### 【0028】

これら他のアルカリ可溶性樹脂は、重量平均分子量が500～200,000で、数平均分子量が200～60,000のものが好ましい。

かかる他のアルカリ可溶性樹脂は1種類あるいは2種類以上を組合せて使用してもよく、併用可能な添加量としては、記録層全固形分中0.5～30重量%であることが好ましく、さらに好ましくは、0.5～20重量%の範囲である。

#### 【0029】

本発明において用いられる（C）光熱変換剤は、光エネルギー照射線を吸収し、熱を発生する物質であれば特に吸収波長域の制限はなく用いることができるが、入手容易な高出力レーザーへの適合性の観点から、波長700nm～1200nmに吸収極大を有する赤外線吸収性染料又は顔料として知られる種々の染料又は顔料が好ましく挙げられる。

#### 【0030】

染料としては、市販の染料、例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メ

チン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体、オキソノール染料、ジイモニウム染料、アミニウム染料、クロコニウム染料等の染料が挙げられる。

#### 【0031】

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクアリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

#### 【0032】

また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリアルベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4,327,169号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

#### 【0033】

また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

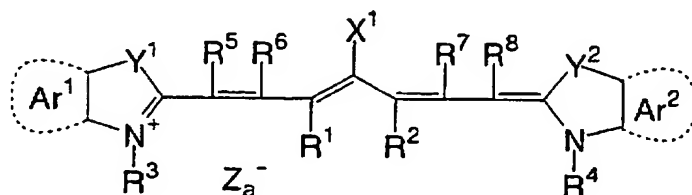
#### 【0034】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、フタロシアニン染料、オキソノール染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、チオピリリウム染料、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、下記一般式 (a) ~ 一般式 (e) で示される染料が光熱変換効率に優れるため好ましく、特に下記一般式 (a) で示されるシアニン色素は、本発明の画像記録層に使用した場合に、アルカリ溶解性樹脂との高い相互作用を与え、且つ、安定性、経済性に優れるため最も好ましい。

【0035】

【化2】

一般式 (a)

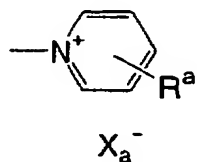


【0036】

一般式 (a) 中、 $X^1$  は、水素原子、ハロゲン原子、 $-NPh_2$ 、 $X^2-L^1$  又は以下に示す基を表す。ここで、 $X^2$  は酸素原子又は、硫黄原子を示し、 $L^1$  は、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基、ヘテロ原子を有する芳香族環、ヘテロ原子を含む炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、Se を示す。

【0037】

【化3】



【0038】

前記式中、 $Xa^-$  は後述する  $Za^-$  と同様に定義され、 $Ra$  は水素原子、アルキル基、アリール基、置換または無置換のアミノ基、ハロゲン原子より選択される

置換基を表す。

#### 【0039】

一般式 (a) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を示す。記録層塗布液の保存安定性から、 $R^1$  及び  $R^2$  は、炭素原子数 2 個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、 $R^1$  と  $R^2$  とは互いに結合し、5 員環又は 6 員環を形成していることが特に好ましい。

#### 【0040】

$A_{r1}$ 、 $A_{r2}$  は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基が挙げられる。 $Y^1$ 、 $Y^2$  は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子又は炭素原子数 12 個以下のジアルキルメチレン基を示す。 $R^3$ 、 $R^4$  は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子又は炭素原子数 12 個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 $Za^-$  は、対アニオンを示す。ただし、一般式 (a) で示されるシアニン色素がその構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合は、 $Za^-$  は必要ない。好ましい  $Za^-$  は、記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリアルスルホン酸イオンである。

#### 【0041】

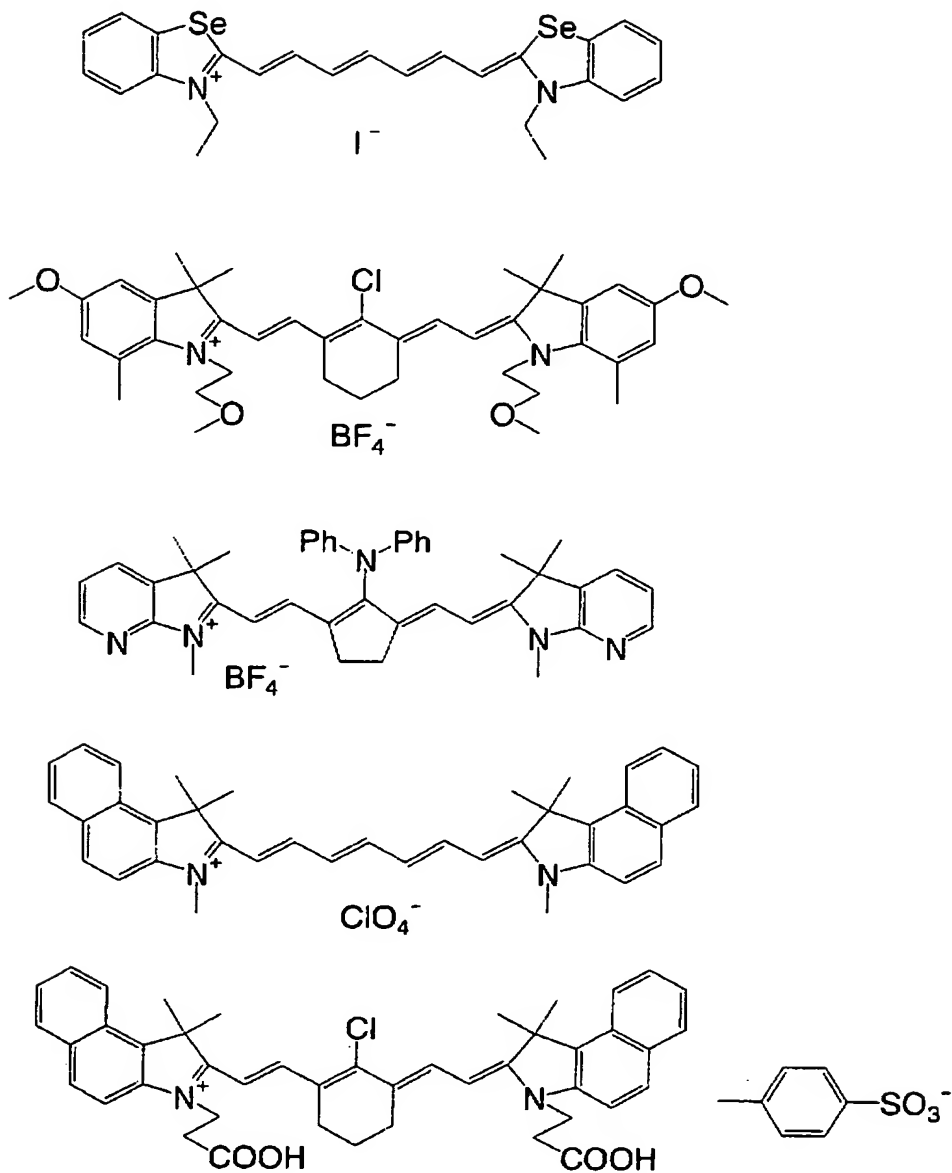
本発明において、好適に用いることのできる一般式 (a) で示されるシアニン色素の具体例としては、以下に例示するものの他、特開 2001-133969 明細書の段落番号 [0017] ~ [0019]、特開 2002-40638 明細書の段落番号 [0012] ~ [0038]、特開 2002-23360 明細書の



段落番号 [0012] ~ [0023] に記載されたものを挙げる事ができる。

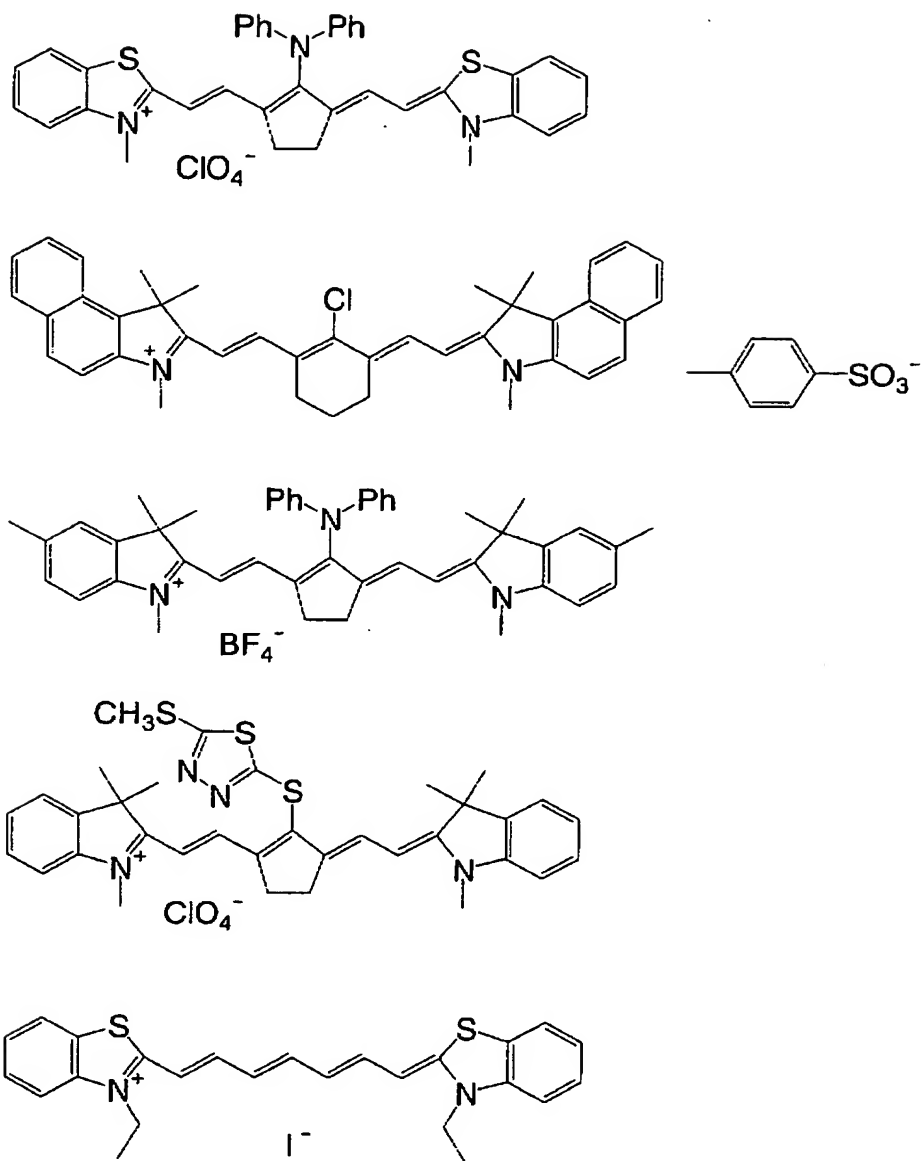
【0042】

【化4】



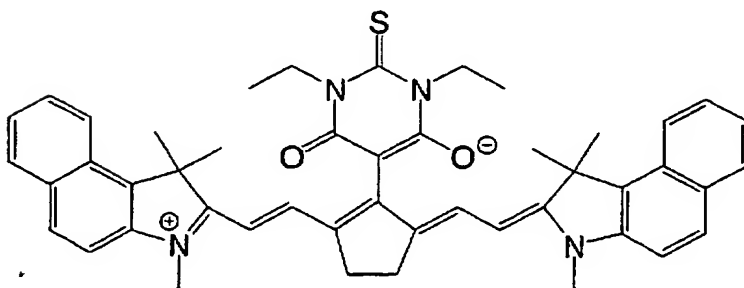
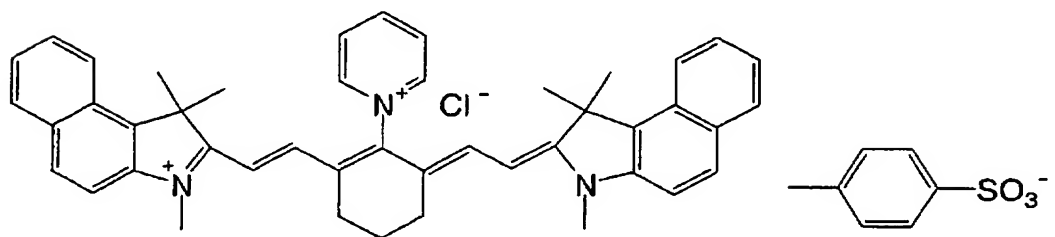
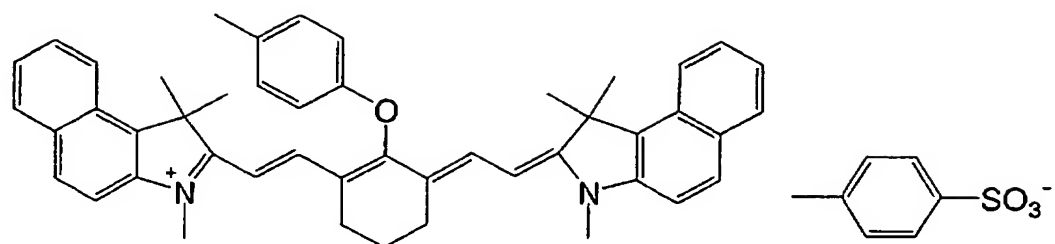
【0043】

【化 5】



【0044】

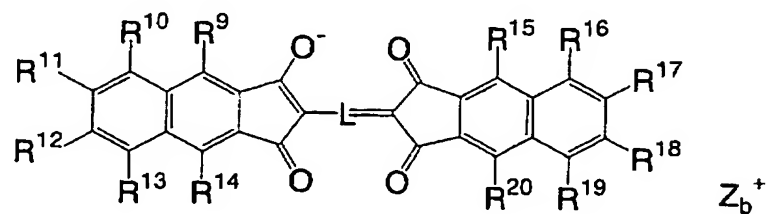
【化 6】



【0045】

【化 7】

一般式 (b)



【0046】

前記一般式 (b) 中、 $\text{L}$  は共役炭素原子数 7 以上のメチン鎖を表し、該メチン

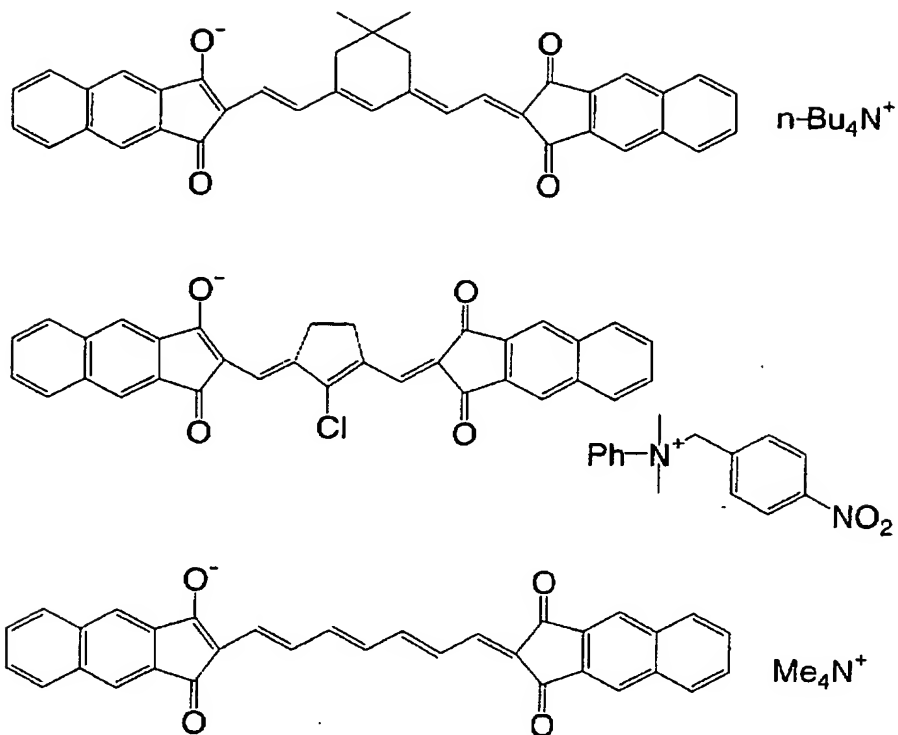
鎖は置換基を有していてもよく、置換基が互いに結合して環構造を形成していてもよい。 $Z^{b+}$ は対カチオンを示す。好ましい対カチオンとしては、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ピリジニウム、アルカリ金属カチオン ( $Ni^+$ 、 $K^+$ 、 $Li^+$ ) などが挙げられる。 $R^9 \sim R^{14}$  及び  $R^{15} \sim R^{20}$  は互いに独立に水素原子又はハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又はアミノ基から選択される置換基、或いは、これらを2つ若しくは3つ組合せた置換基を表し、互いに結合して環構造を形成していてもよい。ここで、前記一般式 (b) 中、L が共役炭素原子数7のメチン鎖を表すもの、及び、 $R^9 \sim R^{14}$  及び  $R^{15} \sim R^{20}$  がすべて水素原子を表すものが入手の容易性と効果の観点から好ましい。

#### 【0047】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (b) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

#### 【0048】

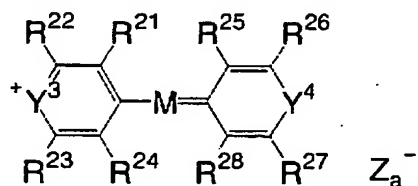
## 【化8】



【0049】

## 【化9】

一般式 (c)



【0050】

前記一般式 (c) 中、Y<sup>3</sup>及びY<sup>4</sup>は、それぞれ、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子を表す。Mは、共役炭素数5以上のメチン鎖を表す。R<sup>21</sup>～R<sup>24</sup>及びR<sup>25</sup>～R<sup>28</sup>は、それぞれ同じであっても異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、又

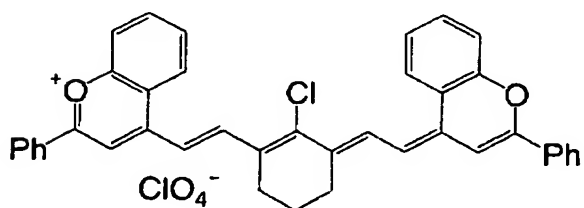
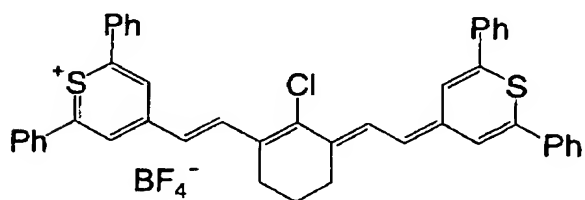
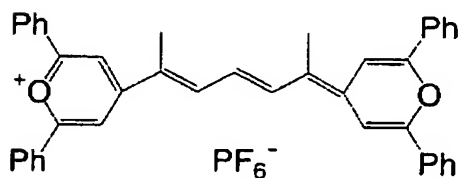
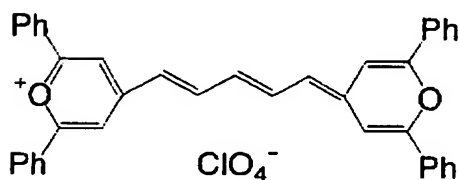
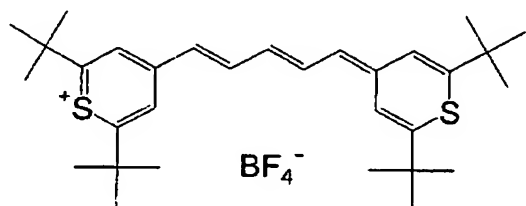
はアミノ基を表す。また、式中  $Z a^-$  は対アニオンを表し、前記一般式 (a) における  $Z a^-$  と同義である。

## 【0051】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (c) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

## 【0052】

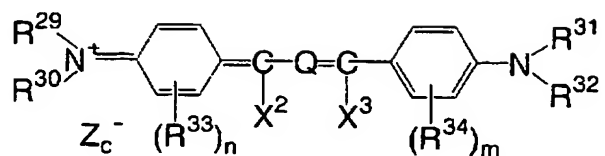
## 【化10】



【0053】

【化11】

一般式 (d)



【0054】

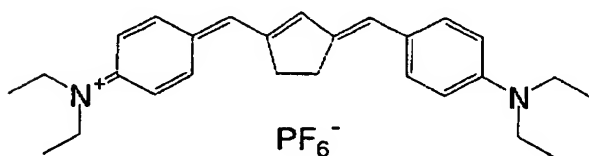
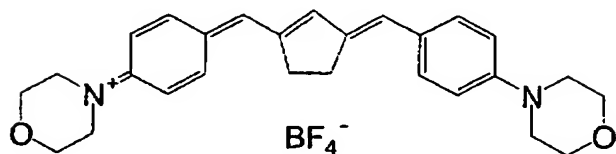
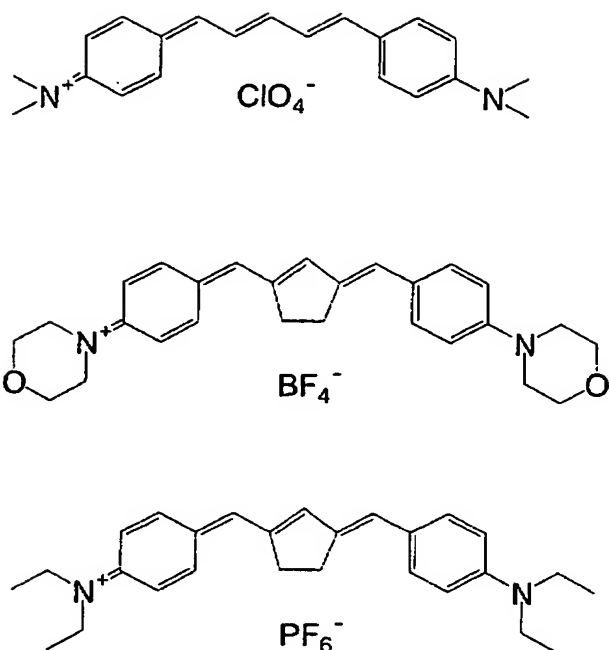
前記一般式 (d) 中、 $R^{29}$  ないし  $R^{31}$  は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を示す。 $R^{33}$  及び  $R^{34}$  は各々独立に、アルキル基、置換オキシ基、又はハロゲン原子を示す。 $n$  及び  $m$  は各々独立に 0 ないし 4 の整数を示す。 $R^{29}$  と  $R^{30}$ 、又は  $R^{31}$  と  $R^{32}$  はそれぞれ結合して環を形成してもよく、また  $R^{29}$  及び／又は  $R^{30}$  は  $R^{33}$  と、また  $R^{31}$  及び／又は  $R^{32}$  は  $R^{34}$  と結合して環を形成してもよく、さらに、 $R^{33}$  或いは  $R^{34}$  が複数存在する場合に、 $R^{33}$  同士あるいは  $R^{34}$  同士は互いに結合して環を形成してもよい。 $X^2$  及び  $X^3$  は各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であり、 $X^2$  及び  $X^3$  の少なくとも一方は水素原子又はアルキル基を示す。 $Q$  は置換基を有していてもよいトリメチン基又はペンタメチン基であり、2 価の有機基とともに環構造を形成してもよい。 $Zc^-$  は対アニオンを示し、前記一般式 (a) における  $Za^-$  と同義である。

【0055】

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (d) で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

【0056】

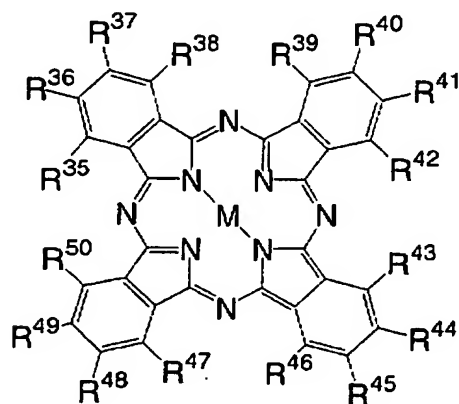
## 【化 1 2】



## 【0057】

## 【化 1 3】

一般式 (e)



## 【0058】

前記一般式 (e) 中、 $R^{35}$ ～ $R^{50}$ はそれぞれ独立に、置換基を有してもよい水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルケニル基、ア



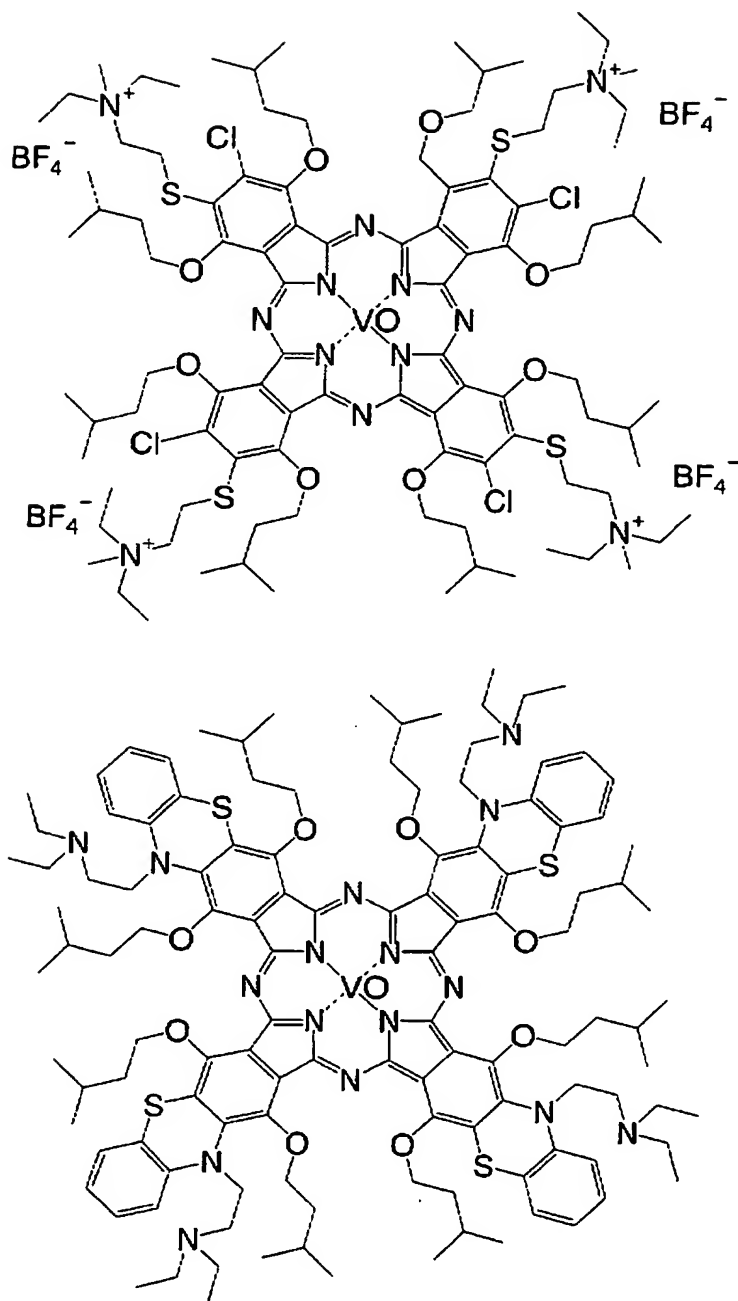
ルキニル基、水酸基、カルボニル基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシ基、アミノ基、オニウム塩構造を示す。Mは2つの水素原子若しくは金属原子、ハロメタル基、オキシメタル基を示すが、そこに含まれる金属原子としては、周期律表のⅠA、ⅡA、ⅢB、ⅣB族原子、第一、第二、第三周期の遷移金属、ランタノイド元素が挙げられ、中でも、銅、マグネシウム、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、バナジウムが好ましい。

#### 【0059】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(e)で示される染料の具体例としては、以下に例示するものを挙げることができる。

#### 【0060】

## 【化14】



本発明において赤外線吸収剤として使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I.) 便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が挙げられる。

**【0061】**

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

**【0062】**

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

**【0063】**

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の画像記録層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると画像記録層の均一性の点で好ましくない。

**【0064】**

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げ

られる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

#### 【0065】

これらの顔料もしくは染料は、全固形分に対し0.01～50重量%、好ましくは0.1～10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5～10重量%、顔料の場合特に好ましくは3.1～10重量%の割合で添加することができる。

顔料もしくは染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると画像記録層の均一性が失われ、画像記録層の耐久性が悪くなる。これらの染料もしくは顔料は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

#### 【0066】

次に本発明の平版印刷版において、画像記録層用塗布液組成物を調製するに際して添加することのできる他の成分について説明する。

画像記録層用組成物中には、更に必要に応じて、本発明の効果を損なわない限りにおいて、種々の添加剤を併用することができる。具体的には、例えば、感度を高めるための環状酸無水物、フェノール類、有機酸類を添加することができる。また、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤、画像着色剤としての染料、その他のフィラーなどを加えることができる。

#### 【0067】

環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されているように無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ- $\Delta$ 4-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸等がある。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

## 【0068】

有機酸類としては、特開昭60-88942号公報、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、ホスフィン酸類、リン酸エステル類、カルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキセン-2,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。

上記の環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類の感光性組成物中に占める割合は、0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは、0.1～5重量%である。

## 【0069】

露光後、直ちに可視像を得るための焼き出し剤としては、露光によって酸を放出する感光性化合物と、酸と塩を形成して色調を変える有機染料との組み合わせを挙げることができる。

## 【0070】

露光によって酸を放出する感光性化合物としては、例えば、特開昭50-36209号公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンイド；特開昭53-36223号公報に記載されているトリハロメチル-2-ピロンやトリハロメチル-s-トリアジン；特開昭55-62444号公報に記載されている種々のo-ナフトキノンジアジド化合物；特開昭55-77742号公報に記載されている2-トリハロメチル-5-アリール-1,3,4-オキサジアゾール化合物；ジアゾニウム塩などを挙げることができる。

これらの化合物は、単独または混合して使用することができ、その添加量は、組成物全重量に対し、0.3～15重量%の範囲が好ましい。

## 【0071】

本発明の平版印刷版原版の画像記録層用組成物中には、光分解して酸性物質を

発生する化合物の光分解生成物と相互作用することによってその色調を変える有機染料が少なくとも一種以上添加することができる。

このような有機染料としては、ジフェニルメタン系、トリアリールメタン系、チアジン系、オキサジン系、フェナジン系、キサントゲン系、アントラキノン系、イミノナフトキノ系、アゾメチン系の色素を用いることができる。具体的には次のようなものである。

#### 【0072】

ブリリアントグリーン、エオシン、エチルバイオレット、エリスロシンB、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、フェノールフタレイン、1, 3-ジフェニルトリアジン、アリザリンレッドS、チモールフタレイン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、オレンジIV、ジフェニルチオカルバゾン、2, 7-ジクロロフルオレセイン、パラメチルレッド、コンゴレッド、ベンゾプルプリン4B、 $\alpha$ -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、フェナセタリン、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、オイルブルー#603〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルピンク#312〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルレッド5B〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルスカーレット#308〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルレッドOG〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルレッドRR〔オリエント化学工業(株)製〕、オイルグリーン#502〔オリエント化学工業(株)製〕、スピロンレッドBEHスペシャル〔保土谷化学工業(株)製〕、ビクトリアピュアーブルーBOH〔保土谷化学工業(株)製〕、

#### 【0073】

パテントピュアーブルー〔住友三国化学工業(株)製〕、スーダンプルーII〔BASF社製〕、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、ファーストアッシュバイオレットR、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノ、2-カルボキシアニリノー4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノ、2-カルボステアリルアミノ-4-p-ジヒドロオキシエチル-アミノ-フェニルイミノ

ナフトキノン、p-メトキシベンゾイル-p'-ジエチルアミノ-o'-メチルフェニルイミノアセトアニリド、シアノ-p-ジエチルアミノフェニルイミノアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラズロン、1- $\beta$ -ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラズロン等。

#### 【0074】

特に好ましい有機染料は、トリアリールメタン系染料である。トリアリールメタン系染料では、特開昭62-2932471号公報、特許第2969021号公報に示されているような対アニオンとしてスルホン酸化合物を有するものが特に有用である。

これらの染料は単独又は混合して使用することができ、添加量は画像記録層用組成物の総重量に対して0.3～15重量%が好ましい。また必要に応じて他の染料、顔料と併用でき、その使用量は染料及び顔料の総重量に対して70重量%以下、より好ましくは50重量%以下である。

#### 【0075】

その他画像記録層用組成物中には、画像のインキ着肉性を向上させるための、疎水基を有する各種樹脂、例えばオクチルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、t-ブチルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、t-ブチルフェノール・ベンズアルデヒド樹脂、ロジン変性ノボラック樹脂、及びこれら変性ノボラック樹脂のo-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル等；塗膜の可撓性を改良するための可塑剤、例えばフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、ブチルグリコレート、リン酸トリクレジル、アジピン酸ジオクチル等、種々の目的に応じて各種添加剤を加えることができる。これらの添加量は組成物全重量に対して、0.01～30重量%の範囲が好ましい。

#### 【0076】

更にこれらの組成物中には、皮膜の耐摩耗性を更に向上させるための公知の樹脂を添加できる。これらの樹脂としては、例えばポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、ナイロン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等があり、単独または混合して使用することができる。添加量は

組成物全重量に対して、2～40重量%の範囲が好ましい。

#### 【0077】

また、該組成物中には、現像のラチチュードを広げるために、特開昭62-251740号公報や、特開平4-68355号公報に記載されているような非イオン性界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン性界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどが挙げられ、両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、アモーゲンK（商品名、第一工業製薬（株）製、N-テトラデシル-N，N-ベタイン型）、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、レボン15（商品名、三洋化成（株）製、アルキルイミダズリン系）などが挙げられる。

上記非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤の画像記録層用組成物中に占める割合は0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは、0.1～5重量%である。

#### 【0078】

該組成物中には、塗布面質を向上するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。

好ましい添加量は、全組成物の0.001～1.0重量%であり、更に好ましくは0.005～0.5重量%である。

#### 【0079】

また該組成物中には黄色系染料、好ましくは417nmの吸光度が436nmの吸光度の70%以上ある黄色系染料を添加することができる。

#### 【0080】

次に、下層について説明する。本発明に係る下層は、後述する支持体と前記画



像記録層との間に設けられる。

本発明に係る下層は、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含有することを特徴とする。

このようなアルカリ可溶性樹脂としては、下層自体が、特に非画像部領域において、高いアルカリ可溶性を発現することを要するため、この特性を損なわない樹脂を選択する必要がある。この観点から、前記画像記録層の説明において記載された他のアルカリ可溶性樹脂が好ましく挙げられる。これらのなかでも、感度、画像形成性の観点からは前記画像記録層に用いられる特定ノボラック樹脂よりも相互作用を形成し難く、アルカリ現像液に対する溶解性に優れた樹脂を選択することが好ましく、例えば、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、アセタール樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン系樹脂、ウレタン樹脂等を好ましく挙げることができる。

#### 【0081】

下層に用いるアルカリ可溶性樹脂としては、上に設けられる画像記録層を塗布する際にその塗布溶媒により溶解され難い樹脂を選択することが好ましい。このような樹脂を選択することで、2つの層の界面における所望されない相溶が抑制されるとともに、耐薬品性の一層の向上も期待できる。このような観点から上記の中でも、アクリル樹脂が好ましい。

#### 【0082】

以下、下層に好適に用いられる好ましいアルカリ可溶性樹脂である水不溶性且つアルカリ可溶性のアクリル樹脂（以下、適宜、単にアクリル樹脂と称する）について説明する。ここで用いられるアクリル樹脂は、水に不溶であり、且つ、アルカリ水溶液に可溶であれば特に制限はない。このようなアクリル樹脂は、前記上層において好ましく用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂との相溶性が低いため、このような重層構造を形成するのに特に適しており、また、樹脂自体のアルカリ可溶性にも優れる。

アクリル樹脂としては、スルホンアミド基（ $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}$ 、ここで、 $\text{R}$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。）、活性イミド基〔 $-\text{SO}_2\text{NHCO}-\text{R}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{R}$ 、 $-\text{CONHSO}_2\text{R}$ 、ここで、 $\text{R}$ は、置換基を

有していてもよい炭化水素基を表す。〕、カルボン酸基 ( $-\text{CO}_2\text{H}$ )、スルホン酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ )、リン酸基 ( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ) などのアルカリ可溶性基を有し、且つ、アルカリ可溶性樹脂の共重合性分として好適な、脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類、アルキルアクリレート類、アルキルメタクリレート類、アクリルアミド若しくはメタクリルアミド、アルキルマレイミド、アリールマレイミドなどの不活性イミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類などを構成成分として含む樹脂が挙げられる。また、特開平 2-866 号に記載のスルホンアミド基を有するアクリル系樹脂なども本発明に好適に適用し得る。

#### 【0083】

アクリル樹脂の重量平均分子量は 2,000 以上、数平均分子量が 500 以上のものが好ましい。更に好ましくは、重量平均分子量が 5,000～300,000 で、数平均分子量が 800～250,000 であり、分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が 1.1～1.0 のものである。

#### 【0084】

本発明に係る下層成分中のアルカリ可溶性樹脂の含有量は、全固形分中、約 40～95 重量%、好ましくは約 50～90 重量%である。

下層には、前記アルカリ可溶性樹脂に加えて、画像記録層に用いられる光熱変換剤や種々の添加剤を併用することができる。

#### 【0085】

(平版印刷版原版の作製)

本発明の平版印刷版原版は、上述の下層の各成分、或いは、ポジ型画像記録層用の各成分や、後述する所望の層の塗布液用成分等を溶剤に溶解、或いは、分散して、適当な支持体上に塗布・乾燥することにより製造することができる。

#### 【0086】

本発明に係る画像記録層の溶解・塗布に用いられる塗布溶剤としては、公知慣用の有機溶剤をいずれも使用することができる。

好ましくは、沸点  $40^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ 、特に  $60^{\circ}\text{C}$ ～ $160^{\circ}\text{C}$  の範囲の溶剤が、乾燥の際における有利さから選択される。

## 【0087】

有機溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-またはイソプロピルアルコール、*n*-またはイソブチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メトキシベンゼン等の炭化水素類、エチルアセテート、*n*-またはイソプロピルアセテート、*n*-またはイソブチルアセテート、エチルブチルアセテート、ヘキシルアセテート等の酢酸エステル類、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等のハロゲン化物、イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、

## 【0088】

エチレングリコール、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、ジエチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール等の多価アルコールとその誘導体、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド等の特殊溶剤などが単独あるいは混合して好適に使用される。そして、塗布する組成物中の固形分の濃度は、下層、画像記録層ともに2～50重量%とするのが適当である。

## 【0089】

なお、該下層および隣接して設けられる画像記録層は、原則的に2つの層を分

離して形成することが好ましい。

2つの層を分離して形成する方法としては、例えば、下層に含まれる成分と、画像記録層（上層）に含まれる成分との溶剤溶解性の差を利用する方法、または、上層を塗布した後、急速に溶剤を乾燥、除去させる方法等が挙げられる。

以下、これらの方法について詳述するが、2つの層を分離して塗布する方法はこれらに限定されるものではない。

#### 【0090】

下層に含まれる成分と上層に含まれる成分との溶剤溶解性の差を利用する方法としては、上層用塗布液を塗布する際に、下層に含まれる主成分であるアルカリ可溶性樹脂が不溶な溶剤系を用いるものである。これにより、二層塗布を行っても、各層を明確に分離して塗膜を形成することが可能になる。例えば、下層成分として、上層成分である特定ノボラック樹脂を主成分とするアルカリ可溶性樹脂を溶解するメチルエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等の溶剤に不溶な成分、特に好ましくは、先に述べたようなアクリル樹脂などの他のアルカリ可溶性樹脂を選択し、該下層成分を溶解する溶剤系を用いて下層を塗布・乾燥し、その後、特定ノボラック樹脂に代表されるアルカリ可溶性樹脂を主体とする上層をメチルエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等で溶解し、塗布・乾燥することにより二層化が可能になる。

#### 【0091】

次に、画像記録層（上層）を塗布後に、極めて速く溶剤を乾燥させる方法としては、ウェブの走行方向に対してほぼ直角に設置したスリットノズルより高圧エアーを吹きつけることや、蒸気等の加熱媒体を内部に供給されたロール（加熱ロール）よりウェブの下面から伝導熱として熱エネルギーを与えること、あるいはそれらを組み合わせることにより達成できる。

#### 【0092】

本発明の感光性平版印刷版において、下層／画像記録層用の各塗布液を塗布する方法としては、公知の種々の方法を用いることができるが、例えばロールコーティング、ディップコーティング、エアナイフコーティング、グラビアコーティング、グラビアオフセットコーティング、ホッパーコーティング、ブレードコー

ティング、ワイヤドクターコーティング、スプレーコーティング等の方法が挙げられる。

特に、画像記録層塗布時における下層へのダメージを防ぐため、上層塗布方法は非接触式であることが望ましい。また、接触型ではあるが溶剤系塗布に一般的に用いられる方法としてバーコーター塗布を用いることも可能であるが、下層へのダメージを防止するために順転駆動で塗布することが望ましい。

#### 【0093】

本発明の平版印刷版原版の支持体上に塗布される下層成分の乾燥後の塗布量は、 $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは $0.2 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の範囲であり、最も好ましくは $0.5 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ の範囲である。 $0.1 \text{ g/m}^2$ 未満であると耐刷性が低下する原因となり、 $5.0 \text{ g/m}^2$ を超えると画像再現性が劣化したり感度が低下したりするため好ましくない。

また、画像記録層の塗布量は、乾燥後の重量にして $0.3 \sim 8.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、更に好ましくは $0.4 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の範囲である。塗布量が小さくなるにつれて画像を得るための露光量は小さくて済む（高感度である）が、膜強度は低下する。塗布量が大きくなるにつれ、露光量を必要とするが膜強度が向上し、例えば、印刷版として用いた場合、印刷可能枚数の高い（高耐刷の）印刷版が得られる。

#### 【0094】

支持体上に塗布された下層や画像記録層塗布液の乾燥は、通常加熱された空気によって行われる。加熱は $30^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 特に、 $40^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ の範囲が好適である。乾燥の温度は乾燥中一定に保たれる方法だけでなく段階的に上昇させる方法も実施し得る。また、乾燥風は除湿することによって好結果が得られる場合もある。加熱された空気は、塗布面に対し $0.1 \text{ m/秒} \sim 30 \text{ m/秒}$ 、特に $0.5 \text{ m/秒} \sim 20 \text{ m/秒}$ の割合で供給するのが好適である。

#### 【0095】

（マット層）

上記のようにして設けられた画像記録層の表面には、真空焼き枠を用いた密着露光の際の真空引きの時間を短縮し、且つ、焼きボケを防ぐため、マット層を設

けることが好ましい。具体的には、特開昭 5 0 - 1 2 5 8 0 5 号、特公昭 5 7 - 6 5 8 2 号、同 6 1 - 2 8 9 8 6 号の各公報に記載されているようなマット層を設ける方法、特公昭 6 2 - 6 2 3 3 7 号公報に記載されているような固体粉末を熱融着させる方法などが挙げられる。

#### 【 0 0 9 6 】

(支持体)

平版印刷版原版に使用される支持体は、寸度的に安定な板状物であれば特に制限はなく使用することができ、これ迄印刷版の支持体として使用されたものを本発明においても好適に使用することができる。

かかる支持体としては、紙、プラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、鉄、銅などのような金属の板、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックフィルム、上記のような金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれるが、特にアルミニウム板が好ましい。アルミニウム板には純アルミニウム板及びアルミニウム合金板が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えばケイ素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルなどの金属とアルミニウムの合金が用いられる。これらの組成物は、いくらかの鉄およびチタンに加えてその他無視し得る程度の量の不純物をも含むものである。

#### 【 0 0 9 7 】

支持体は、必要に応じて表面処理される。本発明の平版印刷版原版の支持体表面は、親水化処理が施されることが好ましい。また、金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、ケイ酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、リン酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許第 2, 7 1 4, 0 6 6 号明細書に記載されているように、砂目立てしたのちケイ酸ナトリウム水溶液に

浸漬処理したアルミニウム板、米国特許第3, 181, 461号明細書に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理を行った後にアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に浸漬処理したのも好適に使用される。

上記陽極酸化処理は、例えば、リン酸、クロム酸、硫酸、ホウ酸等の無機酸、若しくはシュウ酸、スルファミン酸等の有機酸またはこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

#### 【0098】

また、米国特許第3, 658, 662号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とする為に施される以外に、その上に設けられる感光性組成物との有害な反応を防ぐ為や、画像記録層との密着性を向上させる為に施されるものである。アルミニウム板を砂目立てするに先立って、必要に応じて表面の圧延油を除去すること及び清浄なアルミニウム面を表出させるためにその表面の前処理を施しても良い。

前者のためには、トリクレン等の溶剤、界面活性剤等が用いられている。又後者のためには水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ・エッチング剤を用いる方法が広く行われている。

#### 【0099】

砂目立て方法としては、機械的、化学的および電気化学的な方法のいずれの方法も有効である。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラスト研磨法、軽石のような研磨剤の水分散スラリーをナイロンブラシで擦りつけるブラシ研磨法などがあり、化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような鉍酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適しており、電気化学的方法としては塩酸、硝酸またはこれらの組合せのような酸性電解液中で交流電解する方法が好ましい。このような粗面化方法の内、特に特開昭55-137993号公報に記載されているような機械的粗面化と電気化学的粗面化を組合せた粗面化方法は、感脂性画像の支持体への接着力が強いので好ましい。上記の如き方法による砂目立ては、アルミニウム板の表面の中心線表面粗さ(Ra)が0.3~1.0  $\mu\text{m}$ となるような範囲で施されることが好ましい。このようにして

砂目立てされたアルミニウム板は必要に応じて水洗および化学的にエッチングされる。

#### 【0100】

エッチング処理液は、通常アルミニウムを溶解する塩基あるいは酸の水溶液より選ばれる。この場合、エッチングされた表面に、エッチング液成分から誘導されるアルミニウムと異なる被膜が形成されないものでなければならない。好ましいエッチング剤を例示すれば、塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二カリウム等；酸性物質としては硫酸、過硫酸、リン酸、塩酸及びその塩等であるが、アルミニウムよりイオン化傾向の低い金属例えば亜鉛、クロム、コバルト、ニッケル、銅等の塩はエッチング表面に不必要な被膜を形成するから好ましくない。これ等のエッチング剤は、使用濃度、温度の設定において、使用するアルミニウムあるいは合金の溶解速度が浸漬時間1分あたり0.3グラムから40g/m<sup>2</sup>になる様に行なわれるのが最も好ましいが、これを上回るあるいは下回るものであっても差支えない。

#### 【0101】

エッチングは上記エッチング液にアルミニウム板を浸漬したり、該アルミニウム板にエッチング液を塗布すること等により行われ、エッチング量が0.5～10g/m<sup>2</sup>の範囲となるように処理されることが好ましい。上記エッチング剤としては、そのエッチング速度が早いという特長から塩基の水溶液を使用することが望ましい。この場合、スマットが生成するので、通常デスマット処理される。デスマット処理に使用される酸は、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。エッチング処理されたアルミニウム板は、必要により水洗及び陽極酸化される。陽極酸化は、この分野で従来より行なわれている方法で行なうことができる。

具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはそれらの二種類以上を組み合わせた水溶液又は非水溶液中でアルミニウムに直流または交流の電流を流すと、アルミニウム支持体表面に陽極酸化被膜を形成させることができる。



## 【0102】

陽極酸化処理条件は使用される電解液によって種々変化するので一般には決定され得ないが一般的には電解液の濃度が1～80重量%、液温5～70℃、電流密度0.5～60アンペア/dm<sup>2</sup>、電圧1～100V、電解時間30秒～50分の範囲が適当である。これらの陽極酸化処理の内でも、とくに英国特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法および米国特許第3,511,661号明細書に記載されているリン酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。上記のように粗面化され、さらに陽極酸化されたアルミニウム板は、必要に応じて親水化処理しても良く、その好ましい例としては米国特許第2,714,066号及び同第3,181,461号に開示されているようなアルカリ金属シリケート、例えばケイ酸ナトリウム水溶液または特公昭36-22063号公報に開示されている弗化ジルコニウム酸カリウムおよび米国特許第4,153,461号明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法がある。

## 【0103】

有機下塗層；本発明の感光性平版印刷版には下層を塗設する前に有機下塗層を設けることが非画像部の残膜を減らす上で好ましい。かかる有機下塗層に用いられる有機化合物としては例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩などから選ばれるが、二種以上混合して用いてもよい。

また、有機下塗り層にオニウム基を有する化合物を含有することも好ましい。オニウム基を有する化合物は特開2000-10292公報、特開2000-1

08538 公報等に詳述されている。

#### 【0104】

その他ポリ（p-ビニル安息香酸）などで代表される構造単位を分子中に有する高分子化合物群の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いることができる。より具体的にはp-ビニル安息香酸とビニルベンジルトリエチルアンモニウム塩との共重合体、p-ビニル安息香酸とビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリドとの共重合体などがあげられる。

#### 【0105】

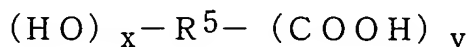
この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記有機化合物を吸着させ、しかる後、水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。

#### 【0106】

これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpHを調節し、pH1～12の範囲で使用することもできる。また、平版印刷版の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。さらにこの溶液には、下記一般式（f）で示される化合物を添加することもできる。

#### 【0107】

一般式（f）



## 【0108】

但し、 $R^5$ は置換基を有してもよい炭素数14以下のアリーレン基を表し、 $x$ 、 $y$ は独立して1から3の整数を表す。上記一般式(f)で示される化合物の具体的な例として、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、10-ヒドロキシ-9-アントラセンカルボン酸などが挙げられる。有機下塗層の乾燥後の被覆量は、 $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ が適当であり、好ましくは $2 \sim 70 \text{ mg/m}^2$ である。上記の被覆量が $2 \text{ mg/m}^2$ より少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、 $100 \text{ mg/m}^2$ より大きくても同様である。

## 【0109】

バックコート；支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号公報記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などのケイ素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が耐現像液に優れており特に好ましい。

## 【0110】

上記のようにして作成された平版印刷版原版は、通常、像露光、現像処理を施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

## 【0111】

本発明の平版印刷版の現像処理に適用することのできる現像液は、 $\text{pH}$ が9.0～14.0の範囲、好ましくは12.0～13.5の範囲にある現像液である。現像液（以下、補充液も含めて現像液と呼ぶ）には、従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウ

ム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤が挙げられる。これらのアルカリ水溶液は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0112】

上記のアルカリ水溶液の内、本発明による効果が発揮される現像液は、一つは塩基としてケイ酸アルカリを含有した、又は塩基にケイ素化合物を混ぜてケイ酸アルカリとしたものを含有した、所謂「シリケート現像液」と呼ばれる pH 12 以上の水溶液で、もう一つのより好ましい現像液は、ケイ酸アルカリを含有せず、非還元糖（緩衝作用を有する有機化合物）と塩基とを含有した所謂「ノンシリケート現像液」である。

#### 【0113】

前者においては、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液はケイ酸塩の成分である酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  とアルカリ金属酸化物  $\text{M}_2\text{O}$  の比率（一般に  $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$  のモル比で表す）と濃度によって現像性の調節が可能であり、例えば、特開昭 54-62004 号公報に開示されているような、 $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$  のモル比が 1.0～1.5（即ち  $[\text{SiO}_2] / [\text{Na}_2\text{O}]$  が 1.0～1.5）であって、 $\text{SiO}_2$  の含有量が 1～4 重量%のケイ酸ナトリウムの水溶液や、特公昭 57-7427 号公報に記載されているような、 $[\text{SiO}_2] / [\text{M}]$  が 0.5～0.75（即ち  $[\text{SiO}_2] / [\text{M}_2\text{O}]$  が 1.0～1.5）であって、 $\text{SiO}_2$  の濃度が 1～4 重量%であり、かつ該現像液がその中に存在する全アルカリ金属のグラム原子を基準にして少なくとも 20%のカリウムを含有している、アルカリ金

属ケイ酸塩の水溶液が好適に用いられる。

#### 【0114】

また、ケイ酸アルカリを含有せず、非還元糖と塩基とを含有した所謂「ノンシリケート現像液」も、本発明の平版印刷版材料の現像に適用するのに好ましい。この現像液を用いて、平版印刷版材料の現像処理を行うと、画像記録層の表面を劣化させることがなく、かつ画像記録層の着肉性をより良好な状態に維持することができる。

#### 【0115】

この現像液は、その主成分が、非還元糖から選ばれる少なくとも一つの化合物と、少なくとも一種の塩基からなり、液のpHが9.0～13.5の範囲であることが好ましい。かかる非還元糖とは、遊離のアルデヒド基やケトン基を持たず、還元性を示さない糖類であり、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体および糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類され、何れも好適に用いられる。トレハロース型少糖類には、サッカロースやトレハロースがあり、配糖体としては、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体などが挙げられる。また糖アルコールとしてはD、L-アラビット、リビット、キシリット、D、L-ソルビット、D、L-マンニット、D、L-イジット、D、L-タリット、ズリシットおよびアロズルシットなどが挙げられる。更に二糖類の水素添加で得られるマルチトールおよびオリゴ糖の水素添加で得られる還元体（還元水あめ）が好適に用いられる。

これらの中で特に好ましい非還元糖は糖アルコールとサッカロースであり、特にD-ソルビット、サッカロース、還元水あめが適度なpH領域に緩衝作用があることと、低価格であることで好ましい。

#### 【0116】

これらの非還元糖は、単独もしくは二種以上を組み合わせて使用でき、それらの現像液中に占める割合は0.1～30重量%が好ましく、更に好ましくは、1～20重量%である。

この範囲以下では十分な緩衝作用が得られず、またこの範囲以上の濃度では、高濃縮化し難く、また原価アップの問題が出てくる。尚、還元糖を塩基と組み合

わせて使用した場合、経時的に褐色に変色し、pHも徐々に下がり、よって現像性が低下するという問題点がある。

#### 【0117】

非還元糖に組み合わせる塩基としては従来より知られているアルカリ剤が使用できる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

#### 【0118】

これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いられる。これらの中で好ましいのは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである、その理由は、非還元糖に対するこれらの量を調整することにより広いpH領域でpH調整が可能となるためである。また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどもそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

これらのアルカリ剤は現像液のpHを9.0～13.5の範囲になるように添加され、その添加量は所望のpH、非還元糖の種類と添加量によって決められるが、より好ましいpH範囲は10.0～13.2である。

#### 【0119】

現像液には更に、糖類以外の弱酸と強塩基からなるアルカリ性緩衝液が併用できる。かかる緩衝液として用いられる弱酸としては、解離定数(pKa)が10.0～13.2のものが好ましい。

このような弱酸としては、Pergamon Press社発行のIONIS

ATION CONSTANTS OF ORGANIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTIONなどに記載されているものから選ばれ、例えば 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール-1 ( $\text{PK}_{\text{a}} 12.74$ )、トリフルオロエタノール (同 12.37)、トリクロロエタノール (同 12.24) などのアルコール類、ピリジン-2-アルデヒド (同 12.68)、ピリジン-4-アルデヒド (同 12.05) などのアルデヒド類、サリチル酸 (同 13.0)、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 (同 12.84)、カテコール (同 12.6)、没食子酸 (同 12.4)、スルホサリチル酸 (同 11.7)、3, 4-ジヒドロキシスルホン酸 (同 12.2)、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸 (同 11.94)、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン (同 11.82)、ハイドロキノン (同 11.56)、ピロガロール (同 11.34)、o-クレゾール (同 10.33)、レゾルシノール (同 11.27)、p-クレゾール (同 10.27)、m-クレゾール (同 10.09) などのフェノール性水酸基を有する化合物、

#### 【0120】

2-ブタノンオキシム (同 12.45)、アセトキシム (同 12.42)、1, 2-シクロヘプタンジオンジオキシム (同 12.3)、2-ヒドロキシベンズアルデヒドオキシム (同 12.10)、ジメチルグリオキシム (同 11.9)、エタンジアミドジオキシム (同 11.37)、アセトフェノンオキシム (同 11.35) などのオキシム類、アデノシン (同 12.56)、イノシン (同 12.5)、グアニン (同 12.3)、シトシン (同 12.2)、ヒポキサンチン (同 12.1)、キサンチン (同 11.9) などの核酸関連物質、他に、ジエチルアミノメチルホスホン酸 (同 12.32)、1-アミノ-3, 3, 3-トリフルオロ安息香酸 (同 12.29)、イソプロピリデンジホスホン酸 (同 12.10)、1, 1-エチリデンジホスホン酸 (同 11.54)、1, 1-エチリデンジホスホン酸 1-ヒドロキシ (同 11.52)、ベンズイミダゾール (同 12.86)、チオベンズアミド (同 12.8)、ピコリンチオアミド (同 12.55)、バルビツル酸 (同 12.5) などの弱酸が挙げられる。

#### 【0121】

これらの弱酸の中で好ましいのは、スルホサリチル酸、サリチル酸である。これらの弱酸に組み合わせる塩基としては、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムが好適に用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせ用いられる。上記の各種アルカリ剤は濃度および組み合わせにより pH を好ましい範囲内に調整して使用される。

#### 【0122】

現像液には、現像性の促進や現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。

#### 【0123】

界面活性剤の好ましい例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、しょ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N, N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシドなどの非イオン性界面活性剤、

#### 【0124】

脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチルー



N-オレイルタウリンナトリウム塩、N-アルキルスルホ琥珀酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン／無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、オレフィン／無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、

#### 【0125】

ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類などのアニオン界面活性剤、アルキルアミン塩類、テトラブチルアンモニウムブロミド等の第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体などのカチオン性界面活性剤、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミダゾリン類などの両性界面活性剤が挙げられる。以上挙げた界面活性剤の中でポリオキシエチレンとあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンなどのポリオキシアルキレンに読み替えることもでき、それらの界面活性剤もまた包含される。

#### 【0126】

更に好ましい界面活性剤は分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系の界面活性剤である。かかるフッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどのアニオン型、パーフルオロアルキルベタインなどの両性型、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩などのカチオン型およびパーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有ウレタンなどの非イオン型が挙げられる。上記の界面活性剤は、単独もしくは2種以

上を組み合わせ使用することができ、現像液中に0.001～10重量%、より好ましくは0.01～5重量%の範囲で添加される。

#### 【0127】

現像液には、種々の現像安定化剤を用いることができる。それらの好ましい例として、特開平6-282079号公報記載の糖アルコールのポリエチレングリコール付加物、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム塩およびジフェニルヨードニウムクロライドなどのヨードニウム塩が好ましい例として挙げられる。更には、特開昭50-51324号公報記載のアニオン界面活性剤または両性界面活性剤、また特開昭55-95946号公報記載の水溶性カチオンニックポリマー、特開昭56-142528号公報に記載されている水溶性の両性高分子電解質を挙げることができる。

#### 【0128】

更に、特開昭59-84241号公報のアルキレングリコールが付加された有機ホウ素化合物、特開昭60-111246号公報記載のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック重合型の水溶性界面活性剤、特開昭60-129750号公報のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンを置換したアルキレンジアミン化合物、特開昭61-215554号公報記載の重量平均分子量300以上のポリエチレングリコール、特開昭63-175858号公報のカチオン性基を有する含フッ素界面活性剤、特開平2-39157号公報の酸またはアルコールに4モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物と、水溶性ポリアルキレン化合物などが挙げられる。

#### 【0129】

現像液には更に必要により有機溶剤が加えられる。かかる有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが適しており、好ましくは5重量%以下のものから選ばれる。例えば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニル-1-プロパノール、4-フェニル-1-ブタノール、4-フェニル-2-ブタノール、2-フェニル-1-ブタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール

、*m*-メトキシベンジルアルコール、*p*-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノールおよび4-メチルシクロヘキサノール、*N*-フェニルエタノールアミンおよび*N*-フェニルジエタノールアミンなどを挙げることができる。

有機溶剤の含有量は使用液の総重量に対して0.1～5重量%である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶剤の量が増すにつれ、界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これは界面活性剤の量が少なく、有機溶剤の量を多く用いると有機溶剤が完全に溶解せず、従って、良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

#### 【0130】

現像液には更に還元剤を加えることができる。これは印刷版の汚れを防止するものである。好ましい有機還元剤としては、チオサリチル酸、ハイドロキノン、メトール、メトキシキノン、レゾルシン、2-メチルレゾルシンなどのフェノール化合物、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジンなどのアミン化合物が挙げられる。更に好ましい無機の還元剤としては、亜硫酸、亜硫酸水素酸、亜リン酸、亜リン酸水素酸、亜リン酸二水素酸、チオ硫酸および亜ジチオン酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。

これらの還元剤のうち汚れ防止効果が特に優れているのは亜硫酸塩である。これらの還元剤は使用時の現像液に対して好ましくは、0.05～5重量%の範囲で含有される。

#### 【0131】

現像液には更に有機カルボン酸を加えることもできる。好ましい有機カルボン酸は炭素原子数6～20の脂肪族カルボン酸および芳香族カルボン酸である。脂肪族カルボン酸の具体的な例としては、カプロン酸、エナンチル酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸などがあり、特に好ましいのは炭素数8～12のアルカン酸である。また炭素鎖中に二重結合を有する不飽和脂肪酸でも、枝分かれた炭素鎖のものでもよい。芳香族カルボン酸としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などにカルボキシル基が

置換された化合物で、具体的には、*o*-クロロ安息香酸、*p*-クロロ安息香酸、*o*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*o*-アミノ安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸などがあるがヒドロキシナフトエ酸は特に有効である。

### 【0132】

上記脂肪族および芳香族カルボン酸は水溶性を高めるためにナトリウム塩やカリウム塩またはアンモニウム塩として用いるのが好ましい。本発明で用いる現像液の有機カルボン酸の含有量は格別な制限はないが、0.1重量%より低いと効果が十分でなく、また10重量%以上ではそれ以上の効果の改善が計れないばかりか、別の添加剤を併用する時に溶解を妨げることがある。従って、好ましい添加量は使用時の現像液に対して0.1～10重量%であり、より好ましくは0.5～4重量%である。

### 【0133】

現像液には、更に必要に応じて、防腐剤、着色剤、増粘剤、消泡剤および硬水軟化剤などを含有させることもできる。硬水軟化剤としては例えば、ポリリン酸およびそのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、ヒドロキシアチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサントラ酢酸および1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸などのアミノポリカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、トリエチレントトラミンヘキサ（メチレンホスホン酸）、ヒドロキシアチルエチレンジアミントリ（メチレンホスホン酸）および1-ヒドロキシタエン-1,1-ジホスホン酸やそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩を挙げることができる。

## 【0134】

このような硬水軟化剤はそのキレート化と使用される硬水の硬度および硬水の量によって最適値が変化するが、一般的な使用量を示せば、使用時の現像液に 0.01～5 重量%、より好ましくは 0.01～0.5 重量%の範囲である。この範囲より少ない添加量では所期の目的が十分に達成されず、添加量がこの範囲より多い場合は、色抜けなど、画像部への悪影響がでてくる。現像液の残余の成分は水である。現像液は、使用時よりも水の含有量を少なくした濃縮液としておき、使用時に水で希釈するようにしておくことが運搬上有利である。この場合の濃縮度は、各成分が分離や析出を起こさない程度が適当である。

## 【0135】

本発明の平版印刷版の現像液としてはまた、特開平 6-282079 号公報記載の現像液も使用できる。これは、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  (M はアルカリ金属を示す) のモル比が 0.5～2.0 の珪酸アルカリ金属塩と、水酸基を 4 以上有する糖アルコールに 5 モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物を含有する現像液である。糖アルコールは糖のアルデヒド基およびケトン基を還元してそれぞれ第一、第二アルコール基としたものに相当する多価アルコールである。糖アルコールの具体的な例としては、D, L-トレイト、エリトリット、D, L-アラビット、リビット、キシリット、D, L-ソルビット、D, L-マンニット、D, L-イジット、D, L-タリット、ズルシット、アロズルシットなどであり、更に糖アルコールを縮合したジ、トリ、テトラ、ペンタおよびヘキサグリセリンなども挙げられる。上記水溶性エチレンオキシド付加化合物は上記糖アルコール 1 モルに対し 5 モル以上のエチレンオキシドを付加することにより得られる。さらにエチレンオキシド付加化合物には必要に応じてプロピレンオキシドを溶解性が許容できる範囲でブロック共重合させてもよい。これらのエチレンオキシド付加化合物は単独もしくは二種以上を組み合わせで用いてもよい。

これらの水溶性エチレンオキシド付加化合物の添加量は現像液（使用液）に対して 0.001～5 重量%が適しており、より好ましくは 0.001～2 重量%である。

## 【0136】

この現像液にはさらに、現像性の促進や現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて、前述の種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

## 【0137】

かかる組成の現像液で現像処理された感光性平版印刷版は水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を主成分とするフィニッシャーや保護ガム液で後処理を施される。本発明の感光性平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

## 【0138】

近年、型版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、PS版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、PS版を搬送する装置と、各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みのPS版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像および後処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによってPS版を浸漬搬送させて現像処理する方法や、現像後一定量の少量の水洗水を版面に供給して水洗し、その廃水を現像液原液の希釈水として再利用する方法も知られている。

## 【0139】

このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼動時間等に応じてそれぞれの補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

## 【0140】

## 【実施例】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

## 【0141】

### (支持体の作製)

厚さ 0. 3 mm の J I S - A - 1 0 5 0 アルミニウム板を用いて、下記に示す工程を組み合わせて処理することで支持体 A、B、C、D を作製した。

#### (a) 機械的粗面化処理

比重 1. 1 2 の研磨剤（ケイ砂）と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。研磨剤の平均粒径は  $8 \mu\text{m}$ 、最大粒径は  $50 \mu\text{m}$  であった。ナイロンブラシの材質は 6・10 ナイロン、毛長 50 mm、毛の直径は 0. 3 mm であった。ナイロンブラシは  $\phi 300 \text{ mm}$  のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは 3 本使用した。ブラシ下部の 2 本の支持ローラ（ $\phi 200 \text{ mm}$ ）の距離は 300 mm であった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して 7 kW プラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は 200 rpm であった。

#### 【0 1 4 2】

#### (b) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板に温度  $70^\circ\text{C}$  の NaOH 水溶液（濃度 26 重量％、アルミニウムイオン濃度 6. 5 重量％）をスプレーしてエッチング処理を行い、アルミニウム板を  $6 \text{ g/m}^2$  溶解した。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

#### 【0 1 4 3】

#### (c) デスマット処理

温度  $30^\circ\text{C}$  の硝酸濃度 1 重量％水溶液（アルミニウムイオンを 0. 5 重量％含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

#### 【0 1 4 4】

#### (d) 電気化学的粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸 10.5 g / リットル水溶液（アルミニウムイオンを 5 g / リットル）、温度 50℃であった。交流電源波形は電流値がゼロからピークに達するまでの時間 TP が 0.8 msec、DUTY 比 1 : 1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助陽極にはフェライトを用いた。使用した電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で 30 A / dm<sup>2</sup>、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 220 C / dm<sup>2</sup>であった。補助陽極には電源から流れる電流の 5% を分流させた。

その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

#### 【0145】

##### (e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 26 重量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 重量% でスプレーによるエッチング処理を 32℃で行い、アルミニウム板を 0.20 g / m<sup>2</sup> 溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

#### 【0146】

##### (f) デスマット処理

温度 30℃の硫酸濃度 15 重量% 水溶液（アルミニウムイオンを 4.5 重量% 含む。）で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

#### 【0147】

##### (g) 電気化学的粗面化処理

60 Hz の交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸 7.5 g / リットル水溶液（アルミニウムイオンを 5 g /



リットル含む。) 、温度 35℃であった。交流電源波形は矩形波であり、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電解槽はラジアルセルタイプのものを使用した。

電流密度は電流のピーク値で 25 A/dm<sup>2</sup>、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で 50 C/dm<sup>2</sup>であった。

その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

#### 【0148】

##### (h) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度 26 重量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 重量%でスプレーによるエッチング処理を 32℃で行い、アルミニウム板を 0.10 g/m<sup>2</sup>溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

#### 【0149】

##### (i) デスマット処理

温度 60℃の硫酸濃度 25 重量%水溶液 (アルミニウムイオンを 0.5 重量%含む。) で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

#### 【0150】

##### (j) 陽極酸化処理

電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも硫酸濃度 170 g/リットル (アルミニウムイオンを 0.5 重量%含む。) 、温度は 43℃であった。その後、井水を用いてスプレーによる水洗を行った。

電流密度はともに約 30 A/dm<sup>2</sup>であった。最終的な酸化皮膜量は 2.7 g/m<sup>2</sup>であった。

#### 【0151】

##### <支持体 A>

上記 (a) ~ (j) の各工程を順に行い (e) 工程におけるエッチング量は 3

・ 4 g/m<sup>2</sup>となるようにして支持体Aを作製した。

＜支持体B＞

上記工程のうち (g) (h) (i) の工程を省略した以外は各工程を順に行い支持体Bを作製した。

【0152】

＜支持体C＞

上記工程のうち (a) 及び (g) (h) (i) の工程を省略した以外は各工程を順に行い支持体Cを作製した。

＜支持体D＞

上記工程のうち (a) 及び (d) (e) (f) の工程を省略した以外は各工程を順に行い、(g) 工程における電気量の総和が 450 C/dm<sup>2</sup>となるようにして支持体Dを作製した。

上記によって得られた支持体A、B、C、Dには、引き続き下記の親水化处理、下塗り処理を行った。

【0153】

(k) アルカリ金属ケイ酸塩処理

陽極酸化処理により得られたアルミニウム支持体を温度 30℃の3号ケイ酸ソーダの1重量%水溶液の処理層中へ、10秒間、浸せきすることでアルカリ金属ケイ酸塩処理（シリケート処理）を行った。その後、井水を用いたスプレーによる水洗を行った。その際のシリケート付着量は 3.6 mg/m<sup>2</sup>であった。

【0154】

〔(1) 下塗りの形成〕

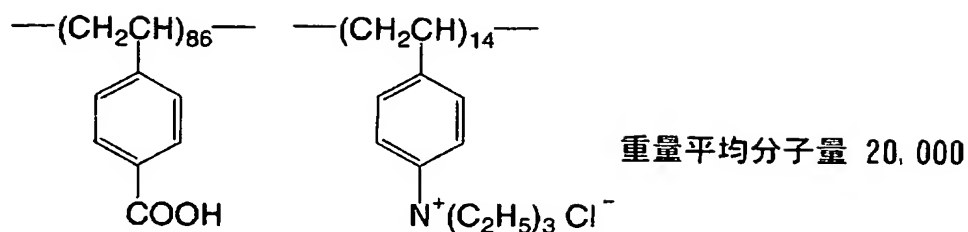
上記のようにして得られたアルカリ金属ケイ酸塩処理後のアルミニウム支持体上に、下記組成の下塗り液を塗布し、80℃で15秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は 18 mg/m<sup>2</sup>であった。

＜下塗り液組成＞

下記高分子化合物	0.3 g
メタノール	100 g
水	1.0 g

【0155】

【化15】



【0156】

(実施例1～7、比較例1)

得られた支持体の下記組成の第1層（下層）用塗布液を、ワイヤーバーで塗布したのち、150℃の乾燥オーブンで60秒間乾燥して塗布量を0.85 g/m<sup>2</sup>とした。

得られた下層付き支持体には、下記組成の画像記録層（上層）用塗布液をワイヤーバーで塗布した。塗布後、乾燥オーブンで、145℃で70秒間の乾燥を行い、総塗布量を1.1 g/m<sup>2</sup>としてポジ型平版印刷版原版を作製した。

【0157】

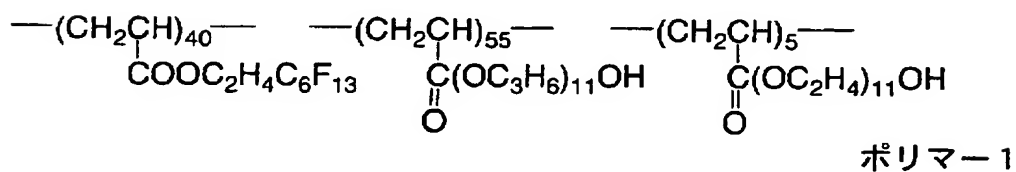
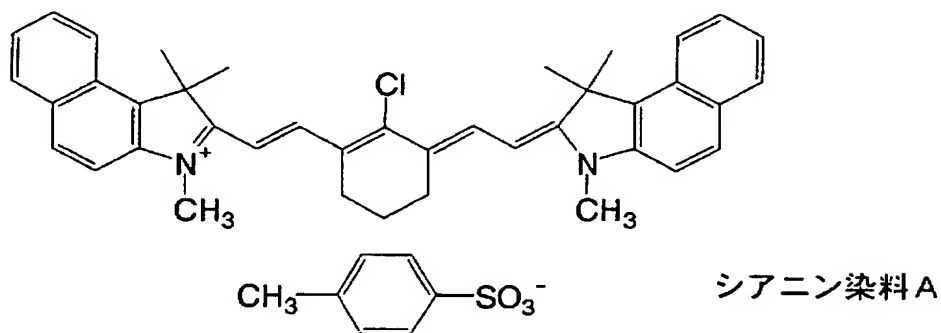
&lt;第1層（下層）用塗布液&gt;

- ・ N-（p-アミノスルホニルフェニル）メタクリルアミドと、  
メタクリル酸メチル、アクリロニトリルの共重合体 2.133 g  
〔モル比37：33：30、重量平均分子量5.9万、  
未反応モノマーとしてN-（p-アミノスルホニルフェニル）  
メタクリルアミド）を0.6重量%含有〕
- ・ シアニン染料A（下記構造） 0.098 g
- ・ 2-メルカプト-5-メチルチオ  
-1,3,4-チアジアゾール 0.030 g
- ・ シス-Δ<sup>4</sup>-テトラヒドロフタル酸無水物 0.100 g
- ・ 4,4'-スルホニルジフェノール 0.090 g
- ・ p-トルエンスルホン酸 0.008 g
- ・ エチルバイオレットの対アニオンを

- ・ 6-ヒドロキシナフタレンスルホン酸に変えたもの 0.100 g
- ・ 3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン
- ヘキサフルオロホスフェー ト 0.030 g
- ・ フッ素系界面活性剤 0.035 g
- (下記ポリマー 1)
- ・ メチルエチルケトン 26.6 g
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール 13.6 g
- ・  $\gamma$ -ブチロラクトン 13.8 g

【0158】

【化16】



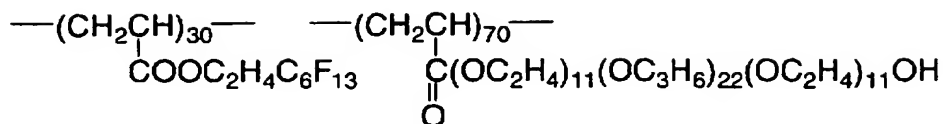
【0159】

&lt;画像記録層(上層)用塗布液&gt;

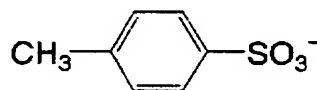
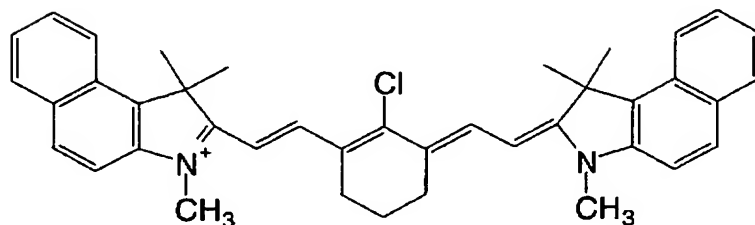
- ・ メタクリル酸エチルと 2-メタクリロイロキシ  
エチルコハク酸の共重合体 0.042 g
- (モル比 67 : 33、重量平均分子量 110,000)
- ・ 下記表 1 に記載のフェノール含有ノボラック樹脂 0.348 g
- ・ シアニン染料 A (下記構造) 0.0115 g

- ・ シアニン染料 B (下記構造) 0 . 0 0 7 7 g
  - ・ 1 - ( 4 - メチルベンジル ) - 1 - フェニルピペリジニウムの  
5 - ベンゾイル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メトキシベンゼン  
スルホン酸塩 0 . 0 0 4 g
  - ・ フッ素系界面活性剤 0 . 0 1 5 g  
( 上記ポリマー 1 )
  - ・ フッ素系界面活性剤 0 . 0 0 3 g  
( 下記ポリマー 2 )
  - ・ メチルエチルケトン 1 3 . 1 g
  - ・ 1 - メトキシ - 2 - プロパノール 6 . 7 9 g
- 【 0 1 6 0 】

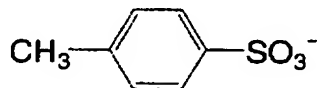
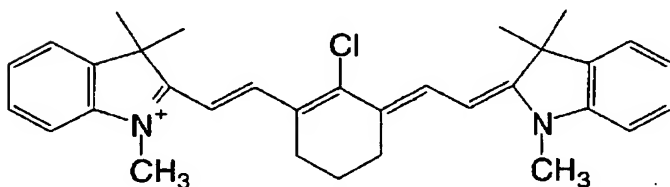
## 【化 17】



ポリマー 2



シアニン染料 A



シアニン染料 B

## 【0161】

## 〔比較例 1〕

本発明に係るフェノール含有ノボラック樹脂の代わりに、構造単位としてフェノールを含まないクレゾールノボラック樹脂（組成比：m-クレゾール／p-クレゾール 50／50）を用いた以外は、実施例 1～7と同様にして、比較例 1 の平版印刷版原版を得た。

## 【0162】

（感光性平版印刷版の評価）

〔現像ラチチュードの評価〕

得られた感光性平版印刷版を温度 25℃ 相対湿度 50% の条件下で 5 日間保存

した後に、C r e o 社製 T r e n d s e t t e r 3 2 4 4 V X にてビーム強度 9 . 0 W、ドラム回転速度 1 5 0 r p m でテストパターンを画像状に描き込みを行った。

その後、下記 A 組成及び B 組成のアルカリ現像液の水の量を変更することにより、希釈率を変えて電導度を变化させたものを仕込んだ富士写真フイルム（株）製 P S プロセッサ 9 0 0 H を用い、液温を 3 0 ℃に保ち、現像時間 2 2 秒で現像した。この時、画像部が溶出されず、かつ、現像不良の画像記録層残膜に起因する汚れや着色がなく良好に現像が行えた現像液の電導度の一番高いものと、一番低い物の差を現像ラチチュードとして評価した。その差が大きいものほどゲンゾウラチチュードに優れると評価する。結果を下記表 1 に示す。

### 【0163】

#### <アルカリ現像液 A 組成>

S i O <sub>2</sub> ・K <sub>2</sub> O (K <sub>2</sub> O/S i O <sub>2</sub> =1/1 (モル比))	4. 0 重量%
クエン酸	0. 5 重量%
ポリエチレングリコールラウリルエーテル (重量平均分子量 1, 0 0 0)	0. 5 重量%
水	9 5. 0 重量%

### 【0164】

#### <アルカリ現像液 B 組成>

D ソルビット	2. 5 重量%
水酸化ナトリウム	0. 8 5 重量%
ポリエチレングリコールラウリルエーテル (重量平均分子量 1, 0 0 0)	0. 5 重量%
水	9 6. 1 5 重量%

### 【0165】

#### [感度]

得られた平版印刷用原版を C r e o 社製 T r e n d s e t t e r 3 2 4 4 V X にて露光エネルギーを変えて、テストパターンを画像状に描き込みを行った。その後、上記現像ラチチュードの評価において画像部が溶出されず、かつ、現像不

良の画像記録層残膜に起因する汚れや着色がなく良好に現像が行えた現像液の電導度の一番高いものと、一番低い物の中間（平均値）の電導度のアルカリ現像液で現像し、この現像液で非画像部が現像できる露光量（ドラム回転速度 150 rpm のときのビーム強度）を測定し、感度とした。数値が小さいほど高感度であると評価する。

#### 【0166】

##### 〔耐刷性〕

実施例 1～7 の平版印刷版原版及び比較例 1 の平版印刷版原版を Cre o 社製 Trend setter 3244 VX にて露光エネルギーを変えて、テストパターンを画像状に描き込みを行った。その後、上記 B 組成の現像液を仕込んだ富士写真フイルム（株）製 PS プロセッサ 900 H を用い、現像温度 30℃、現像時間 12 秒で現像を行った。これを、小森コーポレーション（株）製印刷機リスロンを用いて連続して印刷した。この際、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて測定し、耐刷性を評価した。枚数が多いほど耐刷性に優れるものと評価する。

#### 【0167】

##### 〔耐薬品性〕

上記耐刷性の評価と同様にして露光・現像および印刷を行った。この際、5,000 枚印刷する毎に、クリーナー（富士写真フイルム社製、マルチクリーナー）で版面を拭く工程を加え、耐薬品性を評価した。枚数が多いほど耐薬品性に優れるものと評価する。

各評価結果を下記表 1 に示す。

#### 【0168】



【表 1】

	支持体	ノボラック樹脂 組成比(フェノール/ m-クレゾール/p-クレゾール)		現像ラチャード (mS / cm)		感度 (W)		耐刷性 (万枚)	耐薬品性 (万枚)
実施例 1	A	70/30/0	質量平均 分子量	現像液 A	現像液 B	現像液 A	現像液 B	22	20
実施例 2	B	70/30/0	6500	6	7	5	5	22	21
実施例 3	C	70/30/0	6500	5	6	5	5.5	22	22
実施例 4	D	70/30/0	6500	6	6	5	5	25	20
実施例 5	D	20/40/40	5000	6	6	5.5	5.5	25	22
実施例 6	A	50/30/20	5500	6	6	5.5	6	21	19
実施例 7	A	50/40/10	5500	6	6	5.5	6	22	19
比較例 1	A	0/50/50	4500	4	4	6.5	6.5	20	15

【0169】

表 1 に明らかなように、本発明の平版印刷版原版は、画像記録層に構造単位としてフェノールを含まないクレゾールノボラック樹脂を用いた比較例 1 との対比

において、高感度で記録可能であり、現像ラチチュード、耐刷性、耐薬品性ともに優れることがわかった。

# 【0170】

## 〔比較例 2〕

得られた支持体に以下の画像記録層用塗布液 2 を塗布し、150℃のオーブンで1分乾燥後、乾燥膜厚が1.8 g/m<sup>2</sup>のポジ型画像記録層を有する平版印刷版原版を作製した。

# 【0171】

## <画像記録層用塗布液 2>

- ・メタクリル酸エチルと2-メタクリロイロキシエチルコハク酸の共重合体 0.042 g  
(モル比 67:33、重量平均分子量 110,000)
- ・フェノール含有 m, p-クレゾールノボラック 0.94 g  
(Ph/m/p 比 = 5/3/2、質量平均分子量 5500、未反応クレゾール 0.5 重量%含有)
- ・メタクリル酸 n-ブチルとメタクリル酸との共重合物 0.06 g  
(モル比 73:27、質量平均分子量 51,000)
- ・前記光熱変換剤 (シアニン染料 A) 0.03 g
- ・前記光熱変換剤 (シアニン染料 B) 0.01 g
- ・2, 4, 6-トリス (ヘキシルオキシ)ベンゼンジアゾニウム-2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホネート 0.01 g
- ・p-トルエンスルホン酸 0.002 g
- ・ビクトリアピュアブルー BOH の対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料 0.015 g
- ・フッ素系界面活性剤 0.02 g  
(メガファック F-780、大日本インキ化学工業 (株) 製)
- ・メチルエチルケトン 17 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 5 g

## 【 0 1 7 2 】

〔現像ラチチュードのおよび耐刷性の評価〕

得られた平版印刷版原版に対し、現像液を富士写真フイルム（株）製現像液 D T - 2 希釈液に替え、現像時間を 1 4 秒に変更した以外は実施例 1 ～ 7 と同様の方法により露光及び現像を行い、現像ラチチュード、感度、耐刷性および耐薬品性を評価した。結果を表 2 に示す。また、対照例として、比較例 2 と同様の特定ノボラック樹脂を用いた重層構造の記録層を有する実施例 6 を同様に評価し、その評価結果を併記した。

## 【 0 1 7 3 】

【表 2】

	支持体	ノボラック樹脂		現像ラチチュード (mS/cm)	感度(W) 現像液 DT-2	耐刷性 (万枚)	耐薬品性 (万枚)
		組成比 (フェノール/ m-クレゾール/ p-クレゾール)	質量平均 分子量				
実施例6	A	50/30/20	5500	6.5	5.0	23	20
比較例2	A	50/30/20	5500	6.0	5.0	21	16

【0174】

表2に明らかなように、本発明に単層を用いた比較例2の平版印刷版原版は、画像記録層に全く同じ特定ノボラックを用いた実施例6との対比において、本発明に係る特定ノボラック樹脂の好ましい特性が充分には生かされず、感度は同等であるものの、耐刷性、耐薬品性においては実施例6よりも劣っていることがわかった。このことから、画像記録層と支持体との間に下層を設ける重層構造をとった場合に、現像ラチチュード、感度に優れ、耐刷性、耐薬品性が向上するという本発明の優れた効果を奏することが確認された。

【 0 1 7 5 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、現像時の残膜の発生が抑制され、コントラストに優れた画像の形成が可能で、且つ、耐刷性・耐薬品性を有し、感度に優れたヒートモード対応ポジ型平版印刷版原版を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 現像時の残膜の発生が抑制され、コントラストに優れた画像の形成が可能で、且つ、耐刷性・耐薬品性を有し、感度に優れたヒートモード対応ポジ型平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 親水性支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、構造単位としてフェノールを含むノボラック型フェノール樹脂及び光熱変換剤を含み、赤外レーザ露光によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する画像記録層とを順次積層してなることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2003-011024

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社